

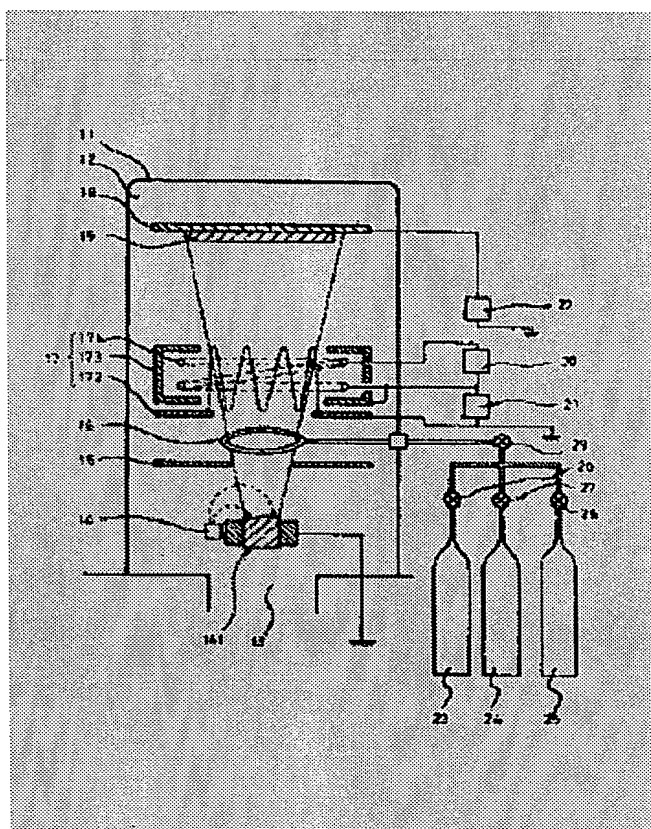
MANUFACTURE OF THIN FILM SEMICONDUCTOR

Patent number: JP57030326
Publication date: 1982-02-18
Inventor: SHINODA KATSURO; others: 05
Applicant: SEKISUI CHEM CO LTD
Classification:
- international: H01L21/205; H01L31/04; H01L31/18
- european:
Application number: JP19800105727 19800730
Priority number(s):

Abstract of JP57030326

PURPOSE: To form an amorphous Si thin film of high quality and a large area by a method wherein high energy is applied to one of the mixed gas of silicon ion and hydrogen, and hydrogen and diborane, and hydrogen and phosphine under high degree of vacuum and the above is collided with a substrate.

CONSTITUTION: The substrate 19 is arranged on a substrate holder 18 and a polycrystalline Si is supplied to a crucible 141 from an electron beam evaporation source 14. Also, a vacuum chamber 12 is evacuated to a high degree and one of the mixed gas of silicon ion and hydrogen, hydrogen and diborane, and hydrogen and phosphine is induced in the vacuum chamber from a gas inducing tube 16 in such manner that the mixed gas will have partial pressure of $8 \times 10^{-4} \sim 10^{-16}$ Torr. Then, the silicon is vaporized by operating the electron beam evaporation source 14, Si atomic type particles and the induced gas are ionized by collision using high speed electron sent from an electron generator 17, the introduced gas is ionized by high energy and deposited as the amorphous Si thin film. Through these procedures, the amorphous Si of high quality having a large area suited to a solar battery can be mass-produced continuously.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—30326

⑪ Int. Cl.³
H 01 L 21/205
31/04
31/18

識別記号

庁内整理番号
7739—5F
7021—5F
7021—5F

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 薄膜半導体の製造方法

⑯ 特 願 昭55—105727

⑰ 出 願 昭55(1980)7月30日

⑱ 発 明 者 篠田勝郎
吹田市山田南町5番504号

⑲ 発 明 者 堀田正裕
大阪市東淀川区豊里2丁目1番
3—1305号

⑳ 発 明 者 堂路敏行
大阪府三島郡島本町若山台2丁
目2番27—107号

㉑ 発 明 者 福本義行
大阪府三島郡島本町百山2番2
号

㉒ 発 明 者 河村研一
高槻市八丁西町3番19号

㉓ 発 明 者 河野陽二
大阪府三島郡島本町百山2番2
号

㉔ 出 願 人 積水化学工業株式会社
大阪市北区西天満2丁目4番4
号

明 細 書

発明の名称

薄膜半導体の製造方法

特許請求の範囲

1 10^{-6} トーラ以下の高真空中に排気された真空
容器内に、 8×10^{-4} トーラから 1×10^{-5} ト
ーラの範囲の分圧を有する様に、水素ガス、水
素とシロランとの混合ガス、及び水素とメスフ
インとの混合ガスからなる群から選ばれたガス
を導入し、該導入されたガスと、シリコンを加
熱蒸発することにより得られるシリコン蒸原子
とに加速電子を衝突させて電離若しくは解離さ
せ、かくして生成したガスイオン及びシリコン
イオンに電界効果により高エネルギーを付与さ
せて電極基板上に射突させて非晶質シリコンか
ら成る薄膜を形成することを特徴とする薄膜半
導体の製造方法。

2 ガスイオン及びシリコンイオンに付与される
高エネルギーが10 eV から8 KeV の範囲である
第1項記載の薄膜半導体の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は薄膜半導体とくに太陽電池用薄膜半
導体の製造方法に関するものである。

従来、太陽電池用の半導体の製造方法として
は、シリコン単結晶から結晶成長させた単結晶
インゴットを輪切りにしたシリコンタエハ若し
くはリボン結晶等を基板としてこの基板に不純
物の拡散等を用いる方法やシラン (SiH₄) に不
純物を添加したガス中のグロー放電により不純
物制御された非晶質シリコン半導体薄膜を形成
させる方法等が知られている。しかしながら、
単結晶を基板とする前者の場合は、原材料とし
ての高純度多結晶シリコンを必要とし、更に該高
純度多結晶シリコンの高融点から長時間かけ
て結晶を成長させて単結晶を形成させ使用に供
されるが、高純度多結晶を製造する段階及び単
結晶を作る段階で要する電力は毎当たり1000KW
以上となり莫大なエネルギーを必要とする他、
太陽電池を形成するために複雑な工程を必要と
するため、得られる太陽電池は非常に高価なも

インからなる混合ガスを用いればよく、P型のものとするには水素とジボランとの混合ガスを用いればよく、又真性半導体とするには導入ガスとして水素のみを用いればよい。又、本発明において導入ガスを逐次切換えることにより、使用した導入ガスの種類に対応した2種以上の種の半導体層が積層された積層半導体層を得ることが出来る。

又、薄膜半導体層3の厚さは数千オングストロームから数ミクロンのオーダーの範囲とするのが好ましい。

次に第1図において4は薄膜半導体層3との間でショットキーバリアを形成する金属薄膜であり、該薄膜4は100オングストロームから数ミクロンの範囲の厚さに蒸着されて形成されるのがよい。そして該薄膜4を構成する金属材料としては金やクロム等が好適である。金属薄膜4上にはクシ形又は線状等の集電の電流収集用の対向端子電極5が配置されており、又、6は必要に応じて最上層に蒸着形成などによつて

26~29によつて切換及び流量調節可能に接続された水素、ジボラン、ホスフィンがそれぞれ充填されたボンベ23、24、25が設置されている。

本発明にもとづいて薄膜半導体を製造するには、第2図に示す様に電極基板19を基板ホルダー18に配置し、電子ビーム蒸発源14のノズル141に多結晶シリコンを供給し、次いで排気口13から排気系装置によつて排気を行なつて真空室12によつて排気を行なつて真空室12を 1×10^{-7} トールよりも高度の真真空となし、真空度が安定したところでガス導入管16よりバルブ26~29を調節しながら、水素、水素とジボランとの混合ガス、又は水素とホスフィンとの混合ガスの3者のうちのいずれかを分圧が 8×10^{-4} トールから 1×10^{-5} トールの範囲になる様に導入する。

上記導入されるガスの種類については、目的とする半導体の種類によつて選択される。

なお、混合ガスの場合は水素分圧対ジボラン又

はホスフィン分圧の割合が1:0.05~3となる様にするのが好ましい。次いで電子ビーム蒸発源14を動作させてノズル141内のシリコンを蒸気化させ、該シリコンの原子状粒子と導入された水素又は混合ガスを電子発生装置17からの高速電子により衝突電離若しくは解離せしめてイオン化させる。

本発明で製造された薄膜半導体の太陽電池への適用例として第1図を示したが、これに限定されることなく他の形式の太陽電池に適用することも可能である。

次に、本発明方法を実施するための装置の一例を示す第2図にもとづいて説明するに、

第2図に示される装置においては、

真空槽11内の真空室12は排気口13に連結される排気系装置(油回転ポンプ、油蒸気ポンプ等で構成されているが、図示されていない)によつて 1×10^{-7} トールまでの真真空に排気されることが可能になされており、そして真空室12には電子ビーム蒸発源14(電線回路等は図示されていない)蒸発源15、ループ状のガス導入管16、電子発生装置17、基板ホルダー18、及びそれに取り付けられた電極基板19が設置されており、更に真空槽11の外方には、装置を動作させるための電源20~22とその回路、ループ状ガス導入管16にバルブ

はホスフィン分圧の割合が1:0.05~3となる様にするのが好ましい。次いで電子ビーム蒸発源14を動作させてノズル141内のシリコンを蒸気化させ、該シリコンの原子状粒子と導入された水素又は混合ガスを電子発生装置17からの高速電子により衝突電離若しくは解離せしめてイオン化させる。

なお、電子発生装置17はフィラメント171、ノックユ状電極172及びガート電極173から構成されており、本実施例では電線21により600Vの直流電位を与えられたフィラメント171に、電線20により10V、30Aの交流電流を流電し加熱せしめ熱電子を発生させると共にノックユ状電極172を接地することにより上記熱電子を加速して高速電子を発生する様になされている。

前記によりイオン化されたガスイオンは、シリコンイオンに対し、基板ホルダー18に電線22により負の直流偏電圧を印加することによってエネルギーを付与し、電極基板19表面に付

せしめ、かくして薄膜半導体である非晶質のシリコン薄膜を形成させるのである。

しかして本発明における高エネルギーとしては、運動エネルギーが常態に於て10 eV から 8 KeVまでの範囲のものが好適であり、この様な高エネルギーが付与されたシリコンイオン及びガスイオンが基板19表面に入射されることにより、半導体としての性能を有する非晶質のシリコン薄膜が形成されるのである。又、高エネルギーを付与するために基板ホルダー18に印加される負の直流電圧は次式を満足するのがよい。

$$0.01 \leq |V_a| \leq 100 - \frac{1}{84} TS$$

(但し、 V_a は印加される負の直流電圧(KV)、

TS は基板温度($^{\circ}K$)である。)

本発明の薄膜半導体の製造方法は上述の如き方法であり、高真空の条件下でシリコンイオン及び特定のガスイオンに高エネルギーを付与させて電極基板上に射突させることにより非晶質シリコンからなる薄膜を形成させることによ

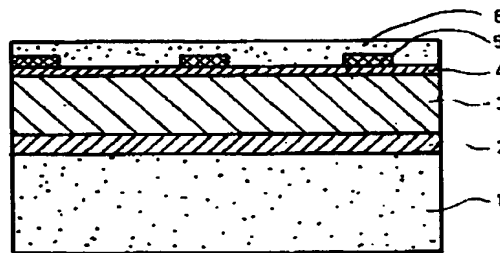
り、特に太陽電池としてすぐれた性質の半導体を高品質で簡単にしかも連続的に得ることが出来る。さらに大面積化も容易なるものである。又、導入ガスの種類を選択することによつて、n型、p型等の半導体を自在に作り分けることが出来る。異なつたタイプの半導体が積層された積層タイプの半導体を製造することも簡単に出来る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法で製造された薄膜半導体が用いられた太陽電池の一例を示す断面図、第2図は本発明方法を実施するための装置の一例を示す説明図である。

1—基材、2—基板端子電極、3—薄膜半導体層、4—金属薄膜、5—対向端子電極、6—反射防止膜、12—真空室、14—電子ビーム蒸発源、16—ループ状ガス導入管、17—電子発生装置、18—基板ホルダー、19—電極基板、20—22—電極、23—25—ポンプ、26—29—バルブ。

第1図



第2圖

